

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Takahiro NISHIYAMA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 11, 2001**

For: **METHOD FOR MANUFACTURING FUEL TRANSPORTING HOSE**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

July 11, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2000-213302, filed July 13, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,  
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI  
MCLELAND & NAUGHTON, LLP



Donald W. Hanson  
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No.: 010760  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
DWH/ll



【書類名】 特許願

【整理番号】 TK12-29

【提出日】 平成12年 7月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F16L 11/04

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

    【氏名】 西山 高広

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

    【氏名】 加藤 公太

【特許出願人】

    【識別番号】 000219602

    【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西藤 征彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 026767

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9713251

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料輸送ホースの製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素ゴムを内層とする未加硫ホースをマンドレル未使用状態で押出成形する工程と、上記未加硫ホースを加硫してフッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホースに形成する工程と、上記フッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑層を形成する工程とを有することを特徴とする燃料輸送ホースの製法。

【請求項 2】 上記フッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑層を形成する工程が、フッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホース内でフッ素変性シリコーン系潤滑剤溶液を循環させ、ついで上記フッ素変性シリコーン系潤滑剤溶液の溶媒を揮発させることにより行われるものである請求項 1 記載の燃料輸送ホースの製法。

【請求項 3】 上記フッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑層を形成する工程が、燃料輸送ホースの両端部の少なくとも一方の端部からフッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑剤を塗布することにより行われるものである請求項 1 記載の燃料輸送ホースの製法。

【請求項 4】 フッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホースを必要長さにカットした後、カットした燃料輸送ホースの両端部の少なくとも一方の端部からフッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑剤を塗布する請求項 3 記載の燃料輸送ホースの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料輸送ホースの製法に関するものであり、詳しくは比較的低压のリターンライン、ペーパーライン等の部位に使用される自動車用燃料輸送ホースの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、ガソリン、気化ガソリン等の燃料と接触する自動車用燃料輸送ホースとしては、耐サワーガス性、耐ガソリン透過性等の点から、フッ素ゴム製内層を有するホースが多く使用されている。また、ある程度以上の耐圧性が必要な場合は、補強層を有する構造にし、その補強糸の打ち込み数、編み角度、補強糸自身の強度（サイズ）等により耐圧設計を行っている。このような燃料輸送ホースは、高圧（0.2MPaを超える）のかかるフィードライン、比較的低压のリターンライン、低压のベーパーライン、ほとんど圧力のかからないまたは負圧のみのベーパーライン、フィラーライン（給油口とガソリントankを結ぶライン）等の部位に使用されている。

## 【0003】

リターンライン、ベーパーライン等の比較的低压（0.2MPa以下）の部位に使用されるホースは、相手パイプにホースを直接装着し、ホースの持つ緊迫力とさらにその上に装着するクランプで締結されて使用される。そのため、現場での作業性の点から、ホースにはパイプへの挿入性が必要であり、逆に使用時には燃料が洩れないシール性や耐引き抜き性が必要であり、これらの相反する特性を併せ持つ必要がある。

## 【0004】

フッ素ゴム製内層を有する補強糸仕様の直管ホースは、長尺で一度に製造する方が一般に製造コストが安い。そのため、例えば、つぎの製法（1），（2）により製造されている。

## 【0005】

（1）離型剤を表面に塗布した樹脂製のマンドレルを準備し、未加硫フッ素ゴムおよび中間層形成材料を上記マンドレル表面上で共押出成形し、フッ素ゴム製内層と中間層を形成する。ついで、この中間層の外周面に補強糸を連続的または段階的に編組して補強層を形成した後、外層ゴム材料を連続的または段階的に押し出して外層を形成する。さらに、被覆材（樹脂または鉛）を連続的または段階的に被覆し、これをドラムに巻き付けた後、加硫する。その後、被覆材（樹脂または鉛）をカットおよび除去し、水圧により上記マンドレルを引き抜く。そして、これを必要長さにカットする。

## 【0006】

(2) 離型剤を表面に塗布した樹脂製のマンドレルを準備し、未加硫フッ素ゴムおよび中間層形成材料を上記マンドレル表面上で共押出成形し、フッ素ゴム製内層と中間層を形成する。ついで、この中間層の外周面に補強糸を連続的または段階的に編組して補強層を形成した後、外層ゴム材料を連続的または段階的に押し出して外層を形成する。これを必要長さ（短尺）にカットした後、皿上に並べ、加硫する。その後、上記マンドルを引き抜き、ホース端面をカットする。

## 【0007】

一般に、フッ素ゴム（FKM）は他のゴム材料に比べて、パイプとの滑りが悪く、挿入性に劣るが、上記の製法のように、マンドレルの表面に離型剤を塗布すると、マンドレルを引き抜いた後もフッ素ゴム製内層の内周面に離型剤が残存し、これがパイプへの挿入助剤の働きをし、優れた挿入性が得られる。また、未加硫時に離型剤とフッ素ゴムとが接触するため、加硫後もフッ素ゴムとの馴染みがよく、シール性を低下させない働きもある。このため、比較的低压な部位で使用されるホースであっても、ホースの挿入性の点から、内部に樹脂製のマンドレル、外部に被覆材（樹脂または鉛）を用いて製造されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記製法（1）は水圧によるマンドレルの引き抜き工程等が必要であるため、製造工程数が多く、使用設備も大掛かりとなり、コストが高いという難点がある。また、マンドレルを引き抜く際の水圧に耐えられるよう実際の使用では必要とされないレベルの高い耐圧性が要求され、そのため補強糸の打ち込み数、編み角度、補強糸自身の強度（サイズ）等による耐圧設計が必要になり、必要特性に対して過剰品質となるため、より一層コストが高くなっている。一方、上記製法（2）はホースを必要長さ（短尺）にカットした後マンドルを引き抜くため、水圧によるマンドレルの引き抜き工程が不要で、マンドレルの引き抜き工程そのものは上記製法（1）よりも容易であるが、ホースを短尺にカットするためホースの数が多くなり、上記製法（1）と同様、製造工程数が多く、コストが高いという難点がある。また、ホースを短尺にカットするため、引き抜かれ

たマンドレルも同じく短尺化されてしまい、マンドレルの再利用ができないため、コストが高くなるという難点がある。

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、製造コストが安く、挿入性、シール性および耐引き抜き性のすべての特性に優れた燃料輸送ホースの製法の提供をその目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の燃料輸送ホースの製法は、フッ素ゴムを内層とする未加硫ホースをマンドレル未使用状態で押出成形する工程と、上記未加硫ホースを加硫してフッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホースに形成する工程と、上記フッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコン系潤滑層を形成する工程とを有するという構成を備えている。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明者らは、製造コストが安く、挿入性、シール性、耐引き抜き性に優れた燃料輸送ホースの製法を得るため、鋭意研究を重ねた。そして、燃料輸送ホースを作製する際のマンドレルの使用について検討を重ねた。従来は、マンドレルの表面に離型剤を塗布することにより挿入性を改善していたが、マンドレルを使用しない場合は、フッ素ゴムが他のゴム材料に比べて、パイプとの滑りが悪く、挿入性に劣るため、挿入性の問題を解決する必要があった。そこで、マンドレルを使用せずにホースを作製した後、ホース内層の内周面に潤滑層を形成すると、挿入性の問題が改善できるのではないかと想起し、種々の潤滑剤について研究を重ねた結果、フッ素変性シリコン系潤滑剤が、フッ素ゴムとの馴染みがよく、好結果が得られることを見だし、本発明に到達した。なお、ホースの未加硫時にホース内層の内周面に潤滑剤を付着させる検討も行ったが、未加硫の状態では潤滑剤の塗布等の作業を行うと、ホースの扁平化等の問題が生じ、安定した生産性に対し好ましい結果は得られなかった。

【 0 0 1 2 】

なお、本発明において、「フッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホース」とは、

燃料輸送ホースがフッ素ゴム製内層のみからなる場合も含む趣旨である。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【 0 0 1 4 】

本発明の燃料輸送ホースの製法について、図 1 に示す燃料輸送ホースを例にとり説明する。この燃料輸送ホース 1 は、フッ素ゴム製内層 2 の外周に、中間層 3、補強層 4、外層 5 が順次積層形成された 4 層構造をとっている。そして、上記フッ素ゴム製内層 2 の内周面には、フッ素変性シリコン系潤滑層 6 が形成されている。

【 0 0 1 5 】

上記フッ素ゴム製内層 2 の形成材料であるフッ素ゴムとしては、特に限定はなく、例えば、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレン-4 フッ化エチレン共重合体、4 フッ化エチレン-プロピレン共重合体、4 フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-4 フッ化エチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、耐ガソリン性とコストのバランスが優れるという理由から、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレン-4 フッ化エチレン共重合体が好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、上記フッ素ゴムには、通常、加硫剤、加硫促進剤、加工助剤等が配合される。上記加硫剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ジシンナミリデンヘキサジアミン、ビスアミノシクロヘキシルメタンカルバメート、ビスフェノール A F、ジ-*t*-ブチルパーオキシアルカン等があげられる。上記加硫促進剤としては、例えば、M g O、P b O、C a O等の金属酸化物、C a (O H)<sub>2</sub> 四級アンモニウム塩、四級フォスフォニウム塩、トリアリルイソシアヌレート等があげられる。上記加工助剤としては、例えば、脂肪酸塩等があげられる。

## 【 0 0 1 7 】

上記フッ素ゴム製内層 2 の厚みは、通常、0. 1 ～ 1. 5 mm、好ましくは 0. 2 ～ 1. 0 mm である。

## 【 0 0 1 8 】

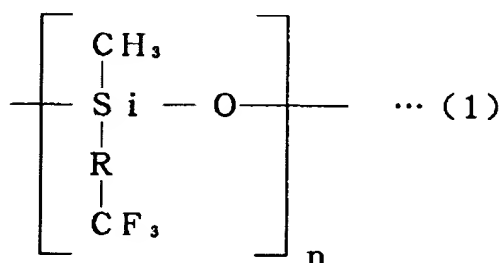
上記フッ素ゴム製内層 2 の内周面に形成されるフッ素変性シリコン系潤滑層 6（以下「潤滑層 6」と略す）は、通常、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を用いて形成される。

## 【 0 0 1 9 】

上記フッ素変性シリコンとしては、例えば、下記の一般式（1）または一般式（2）で表される構造単位を有するものがあげられる。これらのなかでも、潤滑性およびフッ素ゴムへの浸透性が優れるという理由から、上記一般式（1）で表される構造単位を有するものが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

【化 1】



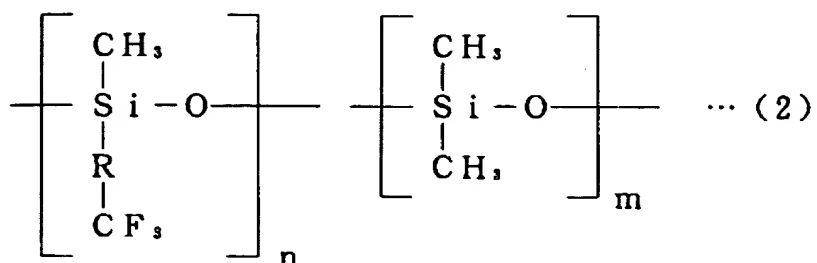
〔式中、Rは  $-(\text{CH}_2)_X-$  を示し、Xは 0 ～ 5 の正数である。

また、nは 8 ～ 26 の正数を示す。〕

## 【 0 0 2 1 】



【化 2】



〔式中、Rは  $-(\text{CH}_2)_X-$  を示し、Xは0～5の正数である。

また、nは4～26の正数、mは4～26の正数を示し、繰返し単位n、mはランダム重合、ブロック重合等のいかなる重合形態であってもよい。〕

【0022】

上記フッ素変性シリコーンは、平均分子量が1200～4000のものが好ましく、特に好ましくは、平均分子量が1200～2500のものである。また、フッ素変性シリコーンは、その粘度（25℃、以下同じ）が50～1000mPa・Sのものが好ましく、特に好ましいのは、粘度が50～300mPa・Sのものである。このように、特定範囲の平均分子量および粘度のフッ素変性シリコーンを用いることが好ましいのは、上記平均分子量および粘度の適正範囲を外れると、フッ素ゴムへの浸透が悪くなるおそれや潤滑性が低下するおそれがあるからである。

【0023】

上記潤滑層6の形成に使用される潤滑剤には、フッ素変性シリコーンの他に、他の成分として、ジメチルシリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等を配合しても差し支えない。この場合、フッ素変性シリコーンの配合割合は、潤滑剤全体の60重量%以上、好ましくは80重量%以上に設定することが好ましい。すなわち、フッ素変性シリコーンの割合が60重量%未満であると、潤滑層6のフッ素ゴムへの浸透が不十分となり、ホース接続構造のシール性が経時的に低下するおそれがあるからである。

【0024】

なお、上記潤滑層6は、少なくとも、燃料輸送ホース1端部のフッ素ゴム製内

層 2 の内周面に形成される必要がある。これは、燃料輸送ホース 1 端部で金属製パイプと接続するからである。しかし、長尺ホースの場合は、これを適当な長さに切断して用いる場合が多いため、このような長尺ホースにおいては、燃料輸送ホース 1 全体のフッ素ゴム製内層 2 の内周面に形成することが好ましい。

【0025】

つぎに、上記フッ素ゴム製内層 2 の外周に形成される中間層 3、補強層 4、外層 5 について説明する。

【0026】

上記中間層 3 は、低コスト化のため薄肉に形成したフッ素ゴム製内層 2 を補強する目的で形成されるものである。上記中間層形成材料としては、特に限定はなく、例えば、ニトリルブタジエンゴム (NBR)、ヒドリングム (ECO)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム (CSM)、クロロプレンゴム (CR)、ニトリル・塩化ビニルゴム (NBR・PVC) 等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、耐ガソリン性が優れるという理由から、NBR、ECO が好ましい。また、上記中間層形成材料には、通常、加硫剤、加硫促進剤等の各種添加剤が配合される。上記中間層 3 の厚みは、通常、0.1～2mm、好ましくは 0.5～1.5mm である。

【0027】

上記補強層 4 は、ホースに対し耐圧性を付与するものであり、これにより高圧力で燃料等を送液することが可能となる。この補強層 4 は、麻や綿等の天然素材の糸や、ポリエステル糸 (PET 糸)、ビニロン糸等の合成糸、ワイヤー等の金属製糸を用いて形成されるものである。これらのなかでも、強度とコストのバランスが優れるという理由から、PET 糸が好ましい。

【0028】

上記外層 5 は、ホースに耐摩耗性等の特性を付与するために形成されるものであり、ヒドリングム (ECO、GECO)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム (CSM)、ニトリル・塩化ビニルゴム (NBR・PVC) 等が使用される。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。また、上記外層形成材料には、通常、加硫剤、加硫促進剤等の各種添加剤が配合される。上記外層 5 の厚みは

、通常、0.5～2mm、好ましくは0.5～1.5mmである。

#### 【0029】

本発明の燃料輸送ホースの製法は、上記フッ素ゴム製内層2の内周面に潤滑層6を形成することができれば特に限定するものではないが、フッ素ゴム製内層2内周面への潤滑層6の形成方法により、塗布法と循環法の2種類の製法に大別される。

#### 【0030】

最初に、塗布法について説明する。この塗布法は、フッ素ゴム製内層2を有する燃料輸送ホース1を作製した後、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布して潤滑層6を形成する方法である。

#### 【0031】

すなわち、まず、マンドレルを使用せずに、未加硫フッ素ゴムおよび中間層形成材料を共押出し、フッ素ゴム製内層2と中間層3を成形する。ついで、この中間層3の外周に、PET糸等を編組して補強層4を形成する。さらに、この補強層4の外周に、外層形成材料を押出し外層5を成形する。これを皿に巻き取り、所定の条件（例えば、150～170℃×20～120分）で加硫して、フッ素ゴム製内層2、中間層3、補強層4、外層5からなる燃料輸送ホース1を作製する。

#### 【0032】

つぎに、上記燃料輸送ホース1のフッ素ゴム製内層2内周面に、塗布法により、潤滑層6を形成する。この塗布法は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、まず、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を準備する。そして、図2に示すように、燃料輸送ホース1の内径に略等しい外径を有するスピンドル8を準備し、この先端部外周面に潤滑剤9を塗布し、このスピンドル8を燃料輸送ホース1端部内に、一定距離で挿入したのち引き抜くことにより、燃料輸送ホース1のフッ素ゴム製内層2内周面に潤滑層6を形成する。燃料輸送ホース1のフッ素ゴム製内層2内周面の潤滑剤の塗布範囲は、スピンドル8外周面への潤滑剤の塗布範囲や、スピンドル8の燃料輸送ホース1内への挿入距離等により調整することができる。

## 【0033】

なお、上記塗布法は、図2に示したスピンドル8を用いた方法に限定されるものではなく、例えば、燃料輸送ホース1の両端部の少なくとも一方の端部からフッ素ゴム製内層2の内周面に、ブラシ等の治具を用いて上記潤滑剤を塗布し、潤滑層6を形成しても差し支えない。

## 【0034】

このように、塗布法によると、燃料輸送ホース1端部に潤滑層6を選択的に形成することができ、10m未満の短尺ホースのように、そのまま金属製パイプと接続させるホースの製造には好適である。

## 【0035】

つぎに、循環法について説明する。

## 【0036】

すなわち、まず、前記と同様にして、マンドレルを使用せずにフッ素ゴム製内層2と中間層3を成形した後、補強層4、外層5を形成し、これを皿に巻き取り、所定の条件（例えば、150～170℃×20～120分）で加硫して、フッ素ゴム製内層2、中間層3、補強層4、外層5からなる燃料輸送ホース1を作製する。

## 【0037】

一方、図3に示す装置を準備する。図示のように、この装置は、潤滑剤溶液9aが入った容器10の下部から導出パイプ14が延びており、この導出パイプ14の先端は、燃料輸送ホース1の一端部内に嵌入されている。また、上記容器10と導出パイプ14との接続部には、送液ポンプ12が配置され、また、導出パイプ14の途中には流路切替バルブ15があり、この流路切替バルブ15を介してエアパイプ13が、上記導出パイプ14と接続され連通している。そして、上記燃料輸送ホース1の他端部には還流パイプ11の一端が嵌入されて接続され、この還流パイプ11の他端は、容器10まで延びており、還流パイプ11の他端開口は、容器10内の潤滑剤溶液9aの液面の付近に位置している。

## 【0038】

この装置を用いての燃料輸送ホース1内での潤滑剤溶液9aの循環および溶媒

の揮発は、つぎのようにして行われる。まず、流路切替バルブ15によりエアースパイプ13側を閉塞し、かつ容器10と燃料輸送ホース1とを導出パイプ14を介して連通状態とする。この状態で送液ポンプ12を作動させると、容器10内の潤滑剤溶液9aが導出パイプ14を通り、燃料輸送ホース1の一端へ送液され、燃料輸送ホース1内を通過し、燃料輸送ホース1他端から排出される。この排出された潤滑剤溶液9aは、燃料輸送ホース1他端部に接続された還流パイプ11を通り、容器10まで返送される。このようにして、燃料輸送ホース1内部を潤滑剤溶液9aが循環する。この循環時間は、潤滑剤溶液9aの濃度や燃料輸送ホース1の長さ等により適宜決定されるが、通常、0.5～5分、好ましくは、0.5～1分である。

## 【0039】

そして、適当な時間で潤滑剤溶液9aを循環させた後、この溶液中の溶媒の揮発を行う。すなわち、送液ポンプ12を停止させるとともに、流路切替バルブ15により、容器10側を閉塞し、かつエアースパイプ13側を連通状態とする。そして、このエアースパイプ13を通じ、ファン等の送風機（図示せず）により、エアを送風する。すると、エア送風当初は、燃料輸送ホース1内に残っていた潤滑剤溶液9aがエア圧により圧送されて、還流パイプ11から、容器10へ返送され、ホース内には、その内壁（フッ素ゴム製内層2内周面）に付着した潤滑剤溶液9aのみが残る。そして、エアの送風をさらに続けると、燃料輸送ホース1内壁（フッ素ゴム製内層2内周面）に付着した潤滑剤溶液9aから、溶媒が揮発して、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤が析出して、この残存潤滑剤により潤滑層6が形成される。上記エアの送風条件は、潤滑剤溶液9aの濃度や燃料輸送ホース1の長さにより適宜決定されるものであるが、送風圧力（MPa）×送風時間（分）として、通常、約0.1～1.0MPa×1～10分、好ましくは約0.3～0.4MPa×1～5分である。

## 【0040】

上記潤滑剤溶液9aとしては、例えば、フッ素変性シリコンのみを溶媒に溶解したもの、あるいはフッ素変性シリコンとその他の成分とを溶媒に溶解したもの等が用いられる。上記溶媒としては、例えば、ケトン系溶剤、エステル系溶

剤等があげられる。また、上記フッ素変性シリコン系潤滑剤溶液の濃度は、使用するフッ素変性シリコンの粘度により適宜決定されるが、上記フッ素変性シリコンの粘度が50～300 mPa・Sの場合、通常、1～30重量%、好ましくは5～20重量%である。

## 【0041】

このように、循環法では、フッ素ゴム製内層2内周面の全体に潤滑層6を形成することができ、これは、10m以上の長尺ホースに対し潤滑層6を形成するのに好適である。すなわち、長尺ホースの場合、ホースを適当な長さに切断して使用するのが一般的であるため、ホース全体にわたってその内周面に潤滑層6を設ける必要があるからである。

## 【0042】

なお、本発明は、前記図1に示した4層構造の燃料ホースの製法に限定されるものではなく、フッ素ゴム製内層を有するものであれば、3層構造、5層構造であっても差し支えない。

## 【0043】

本発明の製法により得られた燃料輸送ホースは、例えば、金属製パイプ等に接続されて使用される。このホース接続構造において、燃料輸送ホースのフッ素ゴム製内層内周面に形成された潤滑層は、金属製パイプとの界面に介在しているが、接続後一定の時間が経過するか、あるいは熱処理をすると、潤滑層は消失している。これは、上記潤滑層が、フッ素変性シリコンを主成分とし、このフッ素変性シリコンは、フッ素ゴムと相溶性を示すため、経時的にフッ素ゴム製内層に浸透するからである。この浸透は熱処理により促進される。すなわち、燃料輸送ホースと金属製パイプを接続する際には、上記潤滑層が存在するため、金属製パイプ端部を燃料輸送ホース端部内に円滑に嵌入して両者を接続できるとともに、接続後は、この潤滑層が、燃料輸送ホースのフッ素ゴム製内層に浸透し、両者の界面から消失するため、フッ素ゴム製内層内周面と金属製パイプ外周面との界面に水素結合が充分量生起して、両者が強固に張りつくようになる。この結果、燃料輸送ホースが経時的に劣化して弾性力による締めつけ力が低下しても、フッ素ゴム製内層と金属製パイプとの間の水素結合により、両者が密着し、シール性

が長期間保持されるようになる。

【 0 0 4 4 】

なお、本発明によるホース接続構造が、例えば、自動車のエンジンルーム等の燃料配管に使用される場合、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層 6 は、エンジン等から発生する熱により、自然に熱処理され、フッ素ゴム製内層 2 に浸透して消失する。また、本発明においては、燃料輸送ホースを金属製パイプと接続したのち、別個に熱処理を施してもよい。この熱処理の条件としては、通常、 $100 \sim 150^{\circ}\text{C} \times 15 \sim 120$  分、好ましくは  $100 \sim 135^{\circ}\text{C} \times 30 \sim 120$  分である。このように熱処理を施すと、ホース接続当初から、ホース弾性による締めつけ力に加え、フッ素ゴム製内層と金属製パイプとの水素結合により、シール性が極めて優れたものとなる。

【 0 0 4 5 】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【 0 0 4 6 】

【実施例 1】

〔内層形成材料の調製〕

フッ化ビニリデン－6 フッ化プロピレン－4 フッ化エチレン共重合体（住友スリーエム社製、フローレル FE 5 7 3 1 Q）100 重量部（以下「部」と略す）と、 $\text{MgO}$  3 部と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  6 部と、カーボンブラック 15 部とを配合し、ミキサーを用いて混練し、内層形成材料を調製した。

【 0 0 4 7 】

〔ホースの作製〕

マンドレルを使用せずに、上記内層形成材料および中間層形成材料（内層形成材料との接着処理を施した NBR 材料）を共押出し、内層と中間層を形成した。ついで、上記中間層の外周に PET 糸を編組して補強層を形成した後、この補強層の外周に外層形成材料（GECO 材料）を押出して外層を形成した。これを皿に巻き取り、 $160^{\circ}\text{C} \times 45$  分で加硫して、内層、中間層、補強層、外層からなる長尺のホース（長さ 10 m）を作製した。

【 0 0 4 8 】

一方、前述の一般式(1)で表される構造単位(式中、 $X=2$ )を有するフッ素変性シリコーン(東レダウコーニングシリコーン社製のFS1265、粘度:  $300\text{ mPa}\cdot\text{S}$ )を準備し、これを酢酸エステル/リグロイン混合溶剤(混合重量比: 1/1)に溶解して、10重量%濃度の潤滑剤溶液を調製した。そして、図3に示す装置を用い、前述の方法によりホース内で潤滑剤溶液を30秒間循環させた後、エアーを圧力約 $0.4\text{ MPa}$ で送風してホース内の潤滑剤溶液を排出した。上記圧力でエアー送風を5分間続けて潤滑剤溶液中の溶媒を揮発させ、潤滑層を形成した後、必要長さ(300 mm)にカットして、目的とするホースを作製した。なお、このホースの大きさは、内径が5.8 mm、厚みが3.2 mm(内層の厚みが0.5 mm、中間層の厚みが1.5 mm、補強層の厚みが0.2 mm、外層の厚みが1 mm)であった。

【0049】

## 【実施例2】

循環法に代えて塗布法により潤滑層を形成する以外は、実施例1と同様にしてホースを作製した。すなわち、マンドレルを使用せずに、上記内層形成材料および中間層形成材料を共押出し、内層と中間層を形成した。ついで、上記中間層の外周にPET糸を編組して補強層を形成した後、この補強層の外周に上記外層形成材料を押出して外層を形成した。これを皿に巻き取り、 $160^{\circ}\text{C}\times 45$ 分で加硫して、内層、中間層、補強層、外層からなる長尺のホース(長さ10 m)を作製した。そして、これを必要長さ(300 mm)にカットした。

【0050】

一方、実施例1と同様のフッ素変性シリコーンからなる潤滑剤を準備した。そして、カットしたホースの両端部からブラシを用いて上記潤滑剤を $2\text{ mg}/\text{cm}^2$ の割合で塗布して潤滑層を形成し、目的とするホースを作製した。

【0051】

## 【比較例1】

マンドレルを使用して燃料ホースを作製するとともに、ホース内層の内周面に潤滑層を形成しない以外は、略実施例1と同様にしてホースを作製した。すなわち、離型剤(東芝シリコーン社製、シリコーンTSF456-100)を表面に



塗布した樹脂製のマンドレルを準備し、上記内層形成材料および中間層形成材料を共押出し、内層と中間層を形成した。ついで、この中間層の外周にPET糸を編組して補強層を形成した後、上記外層形成材料を押出して外層を形成した。さらに、外層の表面に樹脂（被覆材）を被覆し、これをドラムに巻き付けた後、 $160^{\circ}\text{C} \times 45$ 分で加硫した。その後、樹脂（被覆材）をカットおよび除去し、水圧により上記マンドレルを引き抜き、内層、中間層、補強層、外層からなる長尺のホース（長さ10m）を作製した。そして、これを必要長さ（300mm）にカットした。

【0052】

【比較例2】

ホース内層の内周面に潤滑層を形成しない以外は、実施例1と同様にしてホースを作製した。

【0053】

【比較例3】

フッ素変性シリコーン系潤滑剤溶液に代えて、ジメチルシリコーン系潤滑剤溶液を用いる以外は、実施例1と同様にしてホース内層の内周面に潤滑層を形成した。すなわち、まず、ジメチルシリコーン（東芝シリコーン社製のTSF456、粘度： $100\text{mPa} \cdot \text{S}$ ）を準備し、これを酢酸エステル／リグロイン混合溶剤（混合重量比：1／1）に溶解して、10重量％濃度の潤滑剤溶液を調製した。ついで、この潤滑剤溶液を用いて、実施例1と同様にして、循環法により潤滑層を形成した。

【0054】

このようにして得られた実施例品および比較例品のホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。その結果を、後記の表1に併せて示した。

【0055】

〔製造コスト〕

製造コストが安い順に◎、○、△、×で評価した。

【0056】

〔挿入性〕

直径 6 mm のシングルビードパイプに挿入速度 30 mm/分 でホースを垂直に 25 mm 挿入し、その時の最大荷重を測定した。最大荷重が 98 N 以下であれば、挿入性に優れているといえる。

【0057】

〔シール性〕

パイプにホースを挿入後、バルジを超えた所に直径 8 mm の板クランプを装着し、窒素ガスにて 0.05 MPa/分 で昇圧（30 秒保持）し、窒素ガスの洩れの有無によりシール性を評価した。また、熱老化試験（120℃×288 時間）後のシール性も評価した。0.2 MPa 以上で洩れがなければ、シール性に優れているといえる。

【0058】

〔耐引き抜き性〕

パイプにホースを挿入後、バルジを超えた所に直径 8 mm の板クランプを装着した。ついで、引き抜き速度 30 mm/分 でホースを垂直に引き抜き、その時の最大荷重を測定した。また、熱老化試験（120℃×288 時間）後の最大荷重も測定した。最大荷重が 120 N 以上であれば、耐引き抜き性に優れているといえる。

【0059】

【表 1】

		実 施 例		比 較 例		
		1	2	1	2	3
製造コスト		○	△	×	◎	○
挿入性 (N)		7 0 (○)	6 5 (○)	7 2 (○)	1 3 4 (×)	6 2 (○)
シール性 (MPa)	初 期	○	○	○	○	○
	熟老化後	○	○	○	○	○
耐引き抜き性 (N)	初 期	1 7 7 (○)	1 5 6 (○)	3 0 6 (○)	2 6 7 (○)	9 2 (×)
	熟老化後	2 5 2 (○)	2 6 1 (○)	4 1 1 (○)	3 5 9 (○)	9 5 (×)

## 【0060】

上記表の結果から、実施例品はいずれも製造コストが安く、挿入性、シール性および耐引き抜き性のすべての特性に優れていることがわかる。

## 【0061】

これに対して、比較例 1 品は、マンドレルを用いた従来の製法によるため、製造コストが最も高かった。比較例 2 品は、潤滑剤を使用しないため、挿入性が著しく劣ることがわかる。比較例 3 品は、ジメチルシリコーンを主成分とする潤滑剤溶液を使用しているため、耐引き抜き性に著しく劣ることがわかる。

## 【0062】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明は、マンドレルを使用せずに、燃料ホースを作製するため、水圧によるマンドレルの引き抜き工程等が不要になる。また、水圧によるマンドレル引き抜きのための耐圧設計も必要なくなる。このように、本発明によると、製造工程、使用設備、使用材料の点で、マンドレルを使用した従来の製法に比べて、大幅に製造コストを安くすることができる。また、本発明は、フッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑層を形成するものであるため、挿入性、シール性および耐引き抜き性の全ての特性に優れている。

【0063】

また、フッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホース内でフッ素変性シリコーン系潤滑剤溶液を循環させ、ついで上記フッ素変性シリコーン系潤滑剤溶液の溶媒を揮発させることにより潤滑層を形成すると、フッ素ゴム製内層の内周面の全体に潤滑層を形成することができるため、長尺ホースに対し潤滑層を形成するのに好適である。

【0064】

そして、燃料輸送ホースの両端部の少なくとも一方の端部からフッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑剤を塗布することにより潤滑層を形成すると、燃料輸送ホース端部に潤滑層を選択的に形成することができる。この場合、フッ素ゴム製内層を有する燃料輸送ホースを必要長さにカットした後、カットした燃料輸送ホースの両端部の少なくとも一方の端部からフッ素ゴム製内層の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑剤を塗布すると、カットしたホースの内周面全体に潤滑層を形成することができるため、短尺ホースのように、そのまま金属製パイプと接続させるホースの製造に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料輸送ホースの製法により得られた燃料輸送ホースの一例を示す構成図である。

【図2】

スピンドルを用いた塗布法により、フッ素ゴム製内層内周面に潤滑層を形成する工程を示す説明図である。

【図3】

循環法により、フッ素ゴム製内層内周面に潤滑層を形成する工程を示す説明図である。

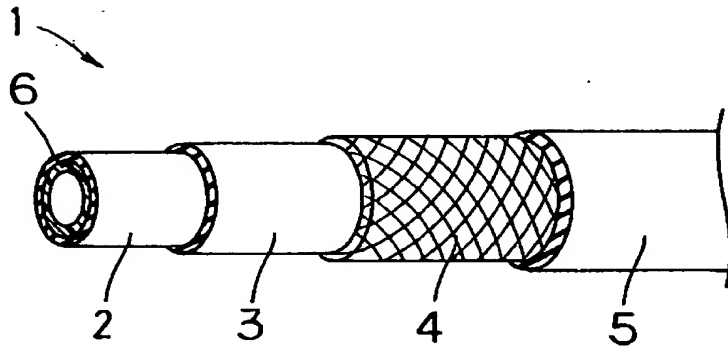
【符号の説明】

- 1 燃料輸送ホース
- 2 フッ素ゴム製内層
- 3 中間層

- 4 補強層
- 5 外層
- 6 フッ素変性シリコン系潤滑層

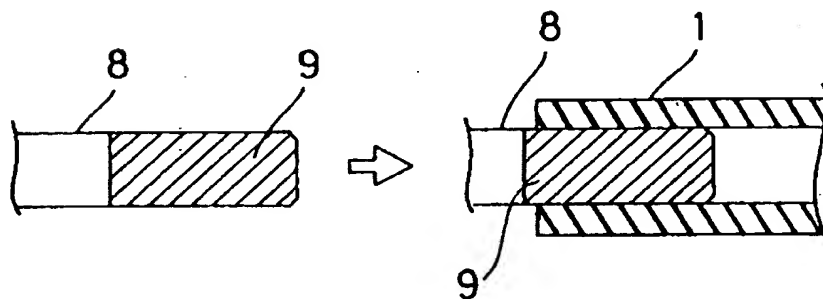
【書類名】 図面

【図 1】

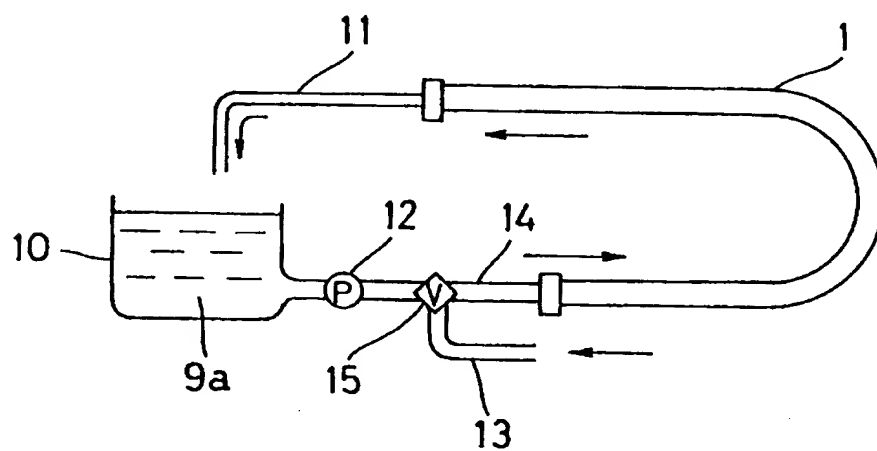


- 1 : 燃料輸送ホース
- 2 : フッ素ゴム製内層
- 3 : 中間層
- 4 : 補強層
- 5 : 外層
- 6 : フッ素変性シリコン系潤滑層

【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造コストが安く、挿入性、シール性および耐引き抜き性のすべての特性に優れた燃料輸送ホースの製法を提供する。

【解決手段】 フッ素ゴムを内層とする未加硫ホースをマンドレル未使用状態で押出成形する工程と、上記未加硫ホースを加硫してフッ素ゴム製内層 2 を有する燃料輸送ホース 1 に形成する工程と、上記フッ素ゴム製内層 2 の内周面にフッ素変性シリコーン系潤滑層 6 を形成する工程とを有する燃料輸送ホースの製法である。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219602]

1. 変更年月日 1999年11月15日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 愛知県小牧市東三丁目1番地  
氏 名 東海ゴム工業株式会社



Creation date: 10-28-2003  
Indexing Officer: ESAFRANEK - ED SAFRANEK  
Team: OIPEBackFileIndexing  
Dossier: 09901597

Legal Date: 09-24-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	3

Total number of pages: 3

Remarks:

Order of re-scan issued on .....